

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-67000

(P2002-67000A)

(43) 公開日 平成14年3月5日 (2002.3.5)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームコード\* (参考)

B 8 2 B 1/00

B 8 2 B 1/00

3/00

3/00

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-259414 (P2000-259414)

(22) 出願日 平成12年8月29日 (2000.8.29)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(74) 上記1名の復代理人 100065215

弁理士 三枝 英二

(71) 出願人 000237972

富田製薬株式会社

徳島県鳴門市瀬戸町明神字丸山85番地1

(74) 上記1名の代理人 100065215

弁理士 三枝 英二

(72) 発明者 榎田 洋二

香川県高松市林町2217番14号 工業技術院

四国工業技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属ナノワイヤー及び金属ナノパーティクル

(57) 【要約】

【課題】 鋳型または微細加工技術を使用することなく、金属ナノワイヤー、金属ナノパーティクル及びそれらの製造法を提供することを目的とする。

【解決手段】 一端が担持体で支持された金属ナノワイヤー並びに金属イオン担持体に電子線を照射して金属ナノワイヤー及び／又は金属ナノパーティクルの製造法。

## 【特許請求の範囲】

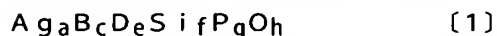
【請求項1】一端が担持体で支持された金属ナノワイヤー。

【請求項2】金属ナノワイヤーが銀ナノワイヤーである請求項1に記載のナノワイヤー。

【請求項3】金属イオン担持体に電子線を照射する、金属ナノワイヤー及び／又は金属ナノパーティクルの製造法。

【請求項4】銀イオン担持体に電子線を照射して銀ナノワイヤー及び／又は銀ナノパーティクルを製造する請求項3に記載の製造法。

【請求項5】銀イオン担持体が、一般式〔1〕：



〔Bは、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、銅、亜鉛、水素およびアンモニウムから選ばれる少なくとも1種であり、Dは、3～5価の金属イオンになりうる金属元素のうちから選択される少なくとも1種である。また式中の添字は、 $0 < a$ 、 $0 \leq c$ 、 $1 < a + c \leq 4$ 、 $1 \leq e \leq 2$ 、 $0 \leq f \leq 3$ 、 $0 \leq g < 3$ 、 $10 \leq h \leq 15$ を満たす数である。〕で示される化合物である請求項4に記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属ナノワイヤー、金属ナノパーティクル及びそれらの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】金属ナノワイヤーは、電子デバイス材料やカーボンナノチューブのテンプレートとして使用されることが知られている。従来、金属ナノワイヤーは、カーボンナノチューブ内、シリカの細溝内、フィルム上で製造されるため、必然的に、カーボンナノチューブ、シリカ、フィルムを鑄型とした形態のナノワイヤーしか製造できなかった。例えば、 $AgNO_3$ を含有する $EtOH-H_2O$ 溶液中に、ナノスケールの溝を有するシリカの粉末を懸濁、攪拌し、熱処理をすることにより銀ナノワイヤーが得られるが、このワイヤーの形態はシリカの有する溝の形態に依存していた。また、微細加工技術を利用した金ナノワイヤーも知られているが、ナノ単位の金を加工するには加工条件の設定が難しく、本発明のように容易にナノワイヤーを製造することが困難である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、鑄型または微細加工技術を使用することなく、金属ナノワイヤー、金属ナノパーティクル及びそれらの製造法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記従来技術の問題点を鑑み鋭意検討を重ねた結果、金属イオン担持体に電子線を照射することにより、鑄型を必要とする

ことなく、金属ナノワイヤー及び金属ナノパーティクルが得られることを見出した。

【0005】すなわち、本発明は、以下の金属ナノワイヤー、金属ナノパーティクル及びそれらの製造法を提供するものである。

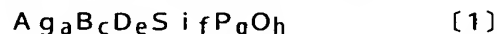
項1．一端が担持体で支持された金属ナノワイヤー。

項2．金属ナノワイヤーが銀ナノワイヤーである項1に記載のナノワイヤー。

項3．金属イオン担持体に電子線を照射する、金属ナノワイヤー及び／又は金属ナノパーティクルの製造法。

項4．銀イオン担持体に電子線を照射して銀ナノワイヤー及び／又は銀ナノパーティクルを製造する項3に記載の製造法。

項5．銀イオン担持体が、一般式〔1〕：



〔Bは、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、銅、亜鉛、水素およびアンモニウムから選ばれる少なくとも1種であり、Dは、3～5価の金属イオンになりうる金属元素のうちから選択される少なくとも1種である。また式中の添字は、 $0 < a$ 、 $0 \leq c$ 、 $1 < a + c \leq 4$ 、 $1 \leq e \leq 2$ 、 $0 \leq f \leq 3$ 、 $0 \leq g < 3$ 、 $10 \leq h \leq 15$ を満たす数である。〕で示される化合物である項4に記載の製造法。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明では、金属イオン担持体に電子線を照射することにより、金属ナノワイヤー及び金属ナノパーティクルを製造する。その作用機序は、金属イオン担持体に担持された金属イオンが電子線の照射により還元されて金属になり、その金属が担持体から外界に出て伸長することによって、金属ナノワイヤー及び／又は金属ナノパーティクルが生成するものと推測されるが、本発明はこの推測に限定されるものではない。

【0007】金属ナノワイヤーの金属としては、特に制限されないが、銀、パラジウム、ニッケル、金等が挙げられる。

【0008】本発明の金属ナノワイヤーは、一端が担持体によって支持されたナノワイヤーである。電子線照射によりナノワイヤーが伸長する際に、ナノワイヤーが担持体に接触することがあるが、この接触は前記「支持された」に該当しない。

【0009】本発明の金属ナノワイヤーは、適当な分離方法によって、ワイヤー部分と担持体部分とに分離され得る。分離方法としては、例えば、比重を利用する方法（遠心分離等）、振動を与えるなどの物理的な分離方法などが挙げられる。

【0010】金属ナノワイヤーの形状は、電子線の照射強度、照射角度、金属イオン担持体の形状（細孔構造、結晶構造等）や組成を適宜組み合わせることにより制御可能である。

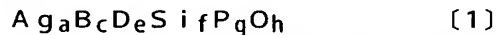
【0011】また、金属イオン担持体とは、金属イオン

を担体に担持させたものをいう。

【0012】担持の形態は、吸着、イオン交換等などがあり、必要に応じて、担持体合成時に予め金属イオンを担持させてもよい。

【0013】担持体は、電子線の照射により金属がワイヤーやパーティクルとして成長する際に、ワイヤーやパーティクルの支持体としての役割を果たすものである。担持体としては、例えば、NASICON型構造を有する化合物などが挙げられる。

【0014】好ましい金属イオン担持体は、銀イオン担持体、パラジウムイオン担持体、ニッケルイオン担持体、金イオン担持体等である。さらに好ましいのは、一般式〔1〕：



〔Bは、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、銅、亜鉛、水素およびアンモニウムから選ばれる少なくとも1種であり、Dは、3～5価の金属イオンになりうる金属元素のうちから選択される少なくとも1種である。また式中の添字は、 $0 < a$ 、 $0 \leq c$ 、 $1 < a + c \leq 4$ 、 $1 \leq e \leq 2$ 、 $0 \leq f \leq 3$ 、 $0 \leq g < 3$ 、 $10 \leq h \leq 15$ を満たす数である。〕で示される化合物等である。

【0015】上記一般式〔1〕において、 $0 < a$ である。好ましいaは、一般式〔1〕で示される化合物中のAgの含有率が0.36モル%以上となる値である。

【0016】上記一般式〔1〕において、Bは、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、銅、亜鉛、水素およびアンモニウムから選ばれる少なくとも1種である。例えば、リチウム、ナトリウムおよびカリウム等のアルカリ金属元素、マグネシウムまたはカルシウム等のアルカリ土類金属元素、銅、亜鉛がある。これらの中では、化合物の安定性および安価に入手できる点から、銅、亜鉛、リチウム、ナトリウム、カリウム、水素およびアンモニウムが好ましい。

【0017】上記一般式〔1〕において、 $1 < a + c \leq 4$ であるが、好ましくは $1.5 \leq a + c \leq 4$ であり、より好ましくは $2 \leq a + c \leq 4$ である。

【0018】上記一般式〔1〕において、Dは、3～5価の金属イオンになりうる金属元素からなる群から選択される少なくとも1種の金属元素であり、2種以上の金属元素を使用するときは、各金属元素の合計量がe ( $1 \leq e \leq 2$ )となるよう適宜組み合わせ使用することができる。3価金属元素としてはクロム、アルミニウム、鉄等が、4価金属元素としてはチタン、ジルコニウム、ゲルマニウム、錫、ハフニウム等が、5価金属元素としてはニオブ、タンタル等が挙げられる。好ましい具体例には、アルミニウム、ジルコニウム、チタン、錫、ニオブ等が挙げられ、化合物の安全性を考慮すると、鉄、ジルコニウムまたはチタンが特に好ましい。

【0019】上記一般式〔1〕において、 $1 \leq e \leq 2$ であるが、好ましくは $e = 2$ である。

【0020】上記一般式〔1〕において、 $0 \leq f \leq 3$ であるが、好ましくは $0.5 \leq f \leq 3$ であり、より好ましくは $1 \leq f \leq 2.5$ である。

【0021】上記一般式〔1〕において、 $0 \leq g < 3$ であるが、好ましくは $0 < g \leq 2.5$ であり、より好ましくは $0.5 \leq g \leq 2$ である。

【0022】上記一般式〔1〕において、hは、他のAg、B、D、SiおよびPの量に応じて適宜決まる。好ましくは $10 \leq h \leq 15$ であり、より好ましくは $11 \leq h \leq 13$ である。

【0023】電子線を供給するものとしては、金属イオン担持体に電子を供給できるものであれば特に制限されない。例としては、電子銃が挙げられる。電子銃としては、熱電子銃、電界放射型電子銃をはじめとして種々の型の電子銃が使用できる。好ましいのは、熱電子銃及び電界放射型電子銃である。

【0024】電子線は、電子銃から放射された後、必要に応じて、電子レンズ、偏向電極又は偏向電磁石、エネルギーをそろえるための速度選別器を通過させたのちに標的に衝突させる。加速電圧は、真空度にも左右されるが、1kV以上である。好ましくは5kV以上であり、さらに好ましくは30～300kVである。また、真空度は、加速電圧にも左右されるが、 $1 \times 10^{-4}$ Pa以上である。好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5}$ Paであり、さらに好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5}$ Paである。

【0025】電子線を標的に衝突させるための装置としては、電子顕微鏡、X線マイクロアナライザー（EPM A）、光電子分光装置（ESCA）、サイクロトロンなどが使用できる。好ましくは、電子顕微鏡である。これらの装置を使用する場合にも上述の加速電圧及び真空度が適用されることが好ましい。電子顕微鏡としては、透過型電子顕微鏡（TEM）、走査型電子顕微鏡（SEM）、走査型透過電子顕微鏡（STEM）などが使用できる。好ましいのは、透過型電子顕微鏡である。

【0026】電子線を照射された金属イオン担持体は、表面に亀裂を生じ、その亀裂から金属ナノワイヤー及び／又は金属ナノパーティクルが伸長する。電子線の照射条件や金属イオン担持体の組成等を調節することにより、金属ナノワイヤーと金属ナノパーティクルの両者を同時に製造することもできるし、別々に製造することもできる。例えば、銀イオン担持体に電子線を照射した場合、銀イオン担持体中に含まれる銀イオン含有量が0.36モル%以上だと銀ナノワイヤーの製造に有利であり、0.36モル%未満だと銀ナノパーティクルの製造に有利となる。

【0027】本発明の金属ナノワイヤーのアスペクト比は、10以上であり、好ましくは、100～10000である。

【0028】本発明の金属ナノワイヤーの直径は、2～

500 nm、好ましくは5～50 nmである。また、金属ナノワイヤーの長さは、金属イオン担持体中に含まれる金属イオンの含有量及び電子線を照射する条件（照射時間、加速電圧、真空度等）により調整可能である。好ましくは、20 nm～1 mm、さらに好ましくは50 nm～0.5 mmである。

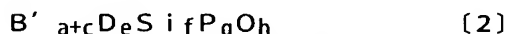
【0029】本発明の金属ナノパーティクルの粒径は、2～100 nm、好ましくは5～80 nmである。

【0030】本発明の金属ナノワイヤー及び金属ナノパーティクルは、その大きな表面積、電気伝導率及び熱伝導率を利用することにより、様々な分野で使用できる。例えば、電子デバイス材料、触媒、カーボンナノチューブのテンプレート、合金材料、などに使用できる。好ましくは、触媒、電子デバイス材料などに使用できる。

【0031】上記一般式〔1〕で示される化合物を合成する方法には、固相法、湿式法および水熱法等があり、特に限定されるものではないが、例えば以下のようにして容易に得ることができる。

【0032】固相法により合成する場合、アルカリ金属元素またはアルカリ土類金属元素を含有する化合物、ケイ素を含有する化合物、3～5価の金属イオンになりうる金属元素を含有する化合物およびリン酸を含有する化合物を適当な混合比で混合し、これを1000～1300℃で焼成することにより、下記一般式〔2〕で示される化合物を製造する。

【0033】



〔B'は、アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、D、a、c、e、f、gおよびhは、上記のとおりである。〕

固相法による上記一般式〔2〕の化合物の製造において、アルカリ金属元素またはアルカリ土類金属元素を含有する化合物としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属炭酸塩、炭酸水素塩、水酸化物、硝酸塩、窒化物等が例示される。好ましくは炭酸塩、炭酸水素塩および硝酸塩であり、より好ましいのは炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩類、および硝酸ナトリウムである。

【0034】固相法による上記一般式〔2〕の化合物の製造において、ケイ素を含有する化合物としては、二酸化ケイ素、ケイ酸塩等が例示される。好ましくは二酸化ケイ素、ケイ酸ナトリウム、コロイダルシリカであり、より好ましくは二酸化ケイ素である。

【0035】固相法による上記一般式〔2〕の化合物の製造において、3～5価の金属イオンになりうる金属元素を含有する化合物としては、3～5価の金属酸化物、金属水酸化物、炭酸塩等が例示される。好ましくは酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化錫、含水酸化ジルコニウム、含水酸化チタン、酸化ニオブ、酸化クロム、硝酸

クロム、酸化アルミニウム等であり、より好ましくは酸化ジルコニウム、酸化チタンである。

【0036】固相法による上記一般式〔2〕の化合物の製造において、リン酸を含有する化合物としては、リン酸塩、リン酸水素塩等が例示される。好ましくはリン酸ナトリウム、リン酸ジルコニウム、リン酸チタン、リン酸カリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素カリウム、リン酸水素アンモニウム等であり、より好ましくはリン酸ナトリウム、リン酸ジルコニウム、リン酸チタン、リン酸水素アンモニウムである。

【0037】湿式法により合成する場合は、アルカリ金属元素またはアルカリ土類金属元素を含有する化合物、ケイ素を含有する化合物、3～5価の金属イオンになりうる金属元素を含有する化合物およびリン酸を含有する化合物を適当な混合比で混合し、混合物と水を耐圧容器に封入し、好ましくは300℃にて10～30時間、好ましくは20時間水熱条件下で反応させることにより上記一般式〔2〕で示される化合物を得ることができる。

【0038】湿式法による上記一般式〔2〕の化合物の製造において、アルカリ金属元素またはアルカリ土類金属元素を含有する化合物としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、硝酸塩等が例示される。好ましくは炭酸塩および硝酸塩であり、より好ましいのはケイ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム等である。

【0039】湿式法による上記一般式〔2〕の化合物の製造において、ケイ素を含有する化合物としては、ケイ酸塩類、二酸化ケイ素等が例示される。好ましくはケイ酸ナトリウム、コロイダルシリカであり、より好ましくはケイ酸ナトリウムである。

【0040】湿式法による上記一般式〔2〕の化合物の製造において、3～5価の金属イオンになりうる金属元素を含有する化合物としては、3～5価の金属塩類、リン酸塩類、塩化物、硝酸塩等が例示される。好ましくはリン酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、塩化チタン、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化錫、塩化タンタル等であり、より好ましくはα型－リン酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、塩化チタンである。

【0041】湿式法による上記一般式〔2〕の化合物の製造において、リン酸を含有する化合物としては、リン酸、リン酸塩類、リン酸水素塩等が例示される。好ましくはリン酸ジルコニウム、リン酸チタン、リン酸ナトリウムであり、より好ましくはリン酸ジルコニウム、リン酸ナトリウムである。

【0042】固相法、湿式法等による上記一般式〔2〕の化合物の製造において、これら化合物の混合比は、目的とする一般式〔2〕の化合物に従い適宜選択される。例えば、固相法において、炭酸ナトリウム（Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>）、

二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ )、酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ ) および  $\alpha$  型—リン酸ジルコニウム ( $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) を、 $1.25 : 1.5 : 1.25 : 0.75$  のモル比となるよう混合し、これを  $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$  で焼成することにより、好ましくは室温から徐々に加温し  $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$  で焼成することにより、下記一般式〔3〕の化合物を得ることができる。

【0043】



固相法、湿式法等により得られた一般式〔2〕で示される化合物を、室温  $\sim 100^\circ\text{C}$  の温度条件下、所定の酸濃度、例えば  $0.1 \sim 3\text{N}$  に調整した酸性溶液で、例えば  $2 \sim 7$  日間処理し、プロトン型化合物とした後、続いて所定の銀イオン濃度、例えば  $0.1 \sim 3\text{N}$  に調整した銀イオン含有水溶液に例えば  $2 \sim 7$  日間浸漬して、イオン交換することにより、一般式〔1〕で示される化合物を得ることができる。この際用いる酸性溶液としては、塩酸、硝酸等が挙げられ、より好ましくは塩酸が挙げられる。また、銀イオン含有水溶液としては硝酸銀水溶液が好適である。

【0044】また、固相法、湿式法、水熱法等により得られた一般式〔2〕で示される化合物の酸性溶液処理を省略し、当該化合物を銀イオン含有水溶液に浸漬することによっても一般式〔1〕で示される化合物を得ることができる。

【0045】さらに、上記プロトン型化合物を所定の銅イオン濃度、例えば  $0.1 \sim 3\text{N}$  程度に調整した銅イオン含有水溶液に添加し、 $1 \sim 10$  時間程度攪拌することで銅イオンを担持した後、引き続き  $0.01 \sim 3\text{N}$  程度に調整した銀イオン含有水溶液中で  $1 \sim 10$  時間程度攪拌処理することで、銀・銅型の一般式〔1〕で示される化合物を得ることができる。この際用いる銅イオン含有水溶液としては、硝酸銅、塩化銅等が上げられ、銀イオン含有水溶液としては硝酸銀水溶液が好適である。

【0046】本手法は、銀イオン含有水溶液、亜鉛イオン含有水溶液、鉄イオン含有水溶液等を適宜用いることにより、亜鉛型、銀・亜鉛型、鉄型または銀・鉄型の一般式〔1〕で示される化合物を調整する際にも適用が可能であり、この際用いる亜鉛イオン含有水溶液としては、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛等が上げられ、鉄イオン含有水溶液としては、硝酸鉄、塩化第二鉄等が上げられる。

【0047】

【発明の効果】金属イオン担持体に電子線を照射することにより、鋳型または微細加工技術を用いずに、金属ナノワイヤー及び／又は金属ナノパーティクルを製造することが可能となる。

【0048】

【実施例】製造例1

$\text{Ag}_{2.3}\text{Na}_{0.2}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{12}$  の製造

$0.288\text{mol/l}$  のリン酸水素二ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) 水溶液中に、オキシ塩化ジルコニウム ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) と、ケイ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ ) 及び水酸化ナトリウム ( $\text{NaOH}$ ) 混合液とを、 $\text{Zr} : \text{Si} : \text{P} = 2 : 1.5 : 1.5$  となるモル比で同時滴下を行い、生じた反応物を水洗、乾燥させた後、 $1200^\circ\text{C}$  で焼成することにより、 $\text{Na}_{2.5}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{12}$  で表されるナトリウム型の試料（以下、NCC-Naと称する）を得た。

【0049】得られたNCC-Naを塩酸で処理し、プロトン化を行った。即ち、 $3\text{g}$  のNCC-Naと $1000\text{ml}$  の  $1\text{N-HCl}$  とを混合し、室温で3時間攪拌した。攪拌後、ろ過、洗浄、乾燥により、 $\text{H}_{2.5}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{12}$  で表されるプロトン型の試料（以下、NCC-Hと称する）を得た。

【0050】得られたNCC-Hの  $3.0\text{g}$  を、 $0.1\text{N}$  の硝酸銀溶液 $300\text{ml}$  に添加し、室温で3時間攪拌した。攪拌後、ろ過、洗浄、乾燥により、 $\text{Ag}_{2.3}\text{Na}_{0.2}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{12}$  で表される銀型の試料を得た。銀イオンは、原子吸光分光光度法により定量し、銀イオンの初期濃度とイオン交換後の平衡濃度との差から、担持体  $1\text{g}$  当たりの銀イオン交換量として算出した。

【0051】製造例2

実施例1と同様にして、NCC-H ( $\text{H}_{2.5}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{12}$  で表されるプロトン型の試料)を得た。

【0052】 $2\text{g}$  のNCC-Hを  $0.2\text{M}$  の硝酸銅水溶液 $200\text{ml}$  に添加し、室温で3時間攪拌した後、 $1.0\mu\text{m}$  メンブランフィルターを用いて、ろ過、水洗、乾燥を経て、銅担持試料を調製した。

【0053】続いて、銅担持試料  $1.9\text{g}$  を  $0.01\text{N}$  の硝酸銀水溶液 $200\text{ml}$  に添加し、室温で30分間攪拌した後、 $1.0\mu\text{m}$  メンブランフィルターを用いて、ろ過、水洗、乾燥を経て、 $\text{Ag}_{0.587}\text{Cu}_{0.141}\text{H}_{1.772}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{12}$  で表される銀・銅型の試料を得た。

【0054】製造例3

実施例1と同様にして、NCC-H ( $\text{H}_{2.5}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{12}$  で表されるプロトン型の試料)を得た。

【0055】 $2\text{g}$  のNCC-Hを  $0.2\text{M}$  の塩化第二鉄水溶液 $200\text{ml}$  に添加し、室温で3時間攪拌した後、 $1.0\mu\text{m}$  メンブランフィルターを用いて、ろ過、水洗、乾燥を経て、鉄担持試料を調製した。

【0056】続いて、鉄担持試料  $1.9\text{g}$  を  $0.01\text{N}$  の硝酸銀水溶液 $200\text{ml}$  に添加し、室温で30分間攪拌した後、 $1.0\mu\text{m}$  メンブランフィルターを用いて、ろ過、水洗、乾燥を経て、 $\text{Ag}_{0.688}\text{Fe}_{1.276}\text{H}_{0.536}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{12}$  で表される銀・鉄型の試料を得た。

【0057】実施例1

透過型電子顕微鏡を用いて、製造例1で得られた銀型の試料 ( $\text{Ag}$  含有量:  $3.20\text{mmol/g}$ ) に、下記の条件で電子線を照射し、銀ナノワイヤーを得た (図1)。得られた銀ナノワイヤーの直径は約  $50\text{nm}$ 、長

さは約 $10\mu\text{m}$ であった。

加速電圧： $300\text{ kV}$

真空度： $1\sim 3\times 10^{-5}\text{ Pa}$

照射時間：約 $10\text{ 秒}$

#### 実施例2

実施例1で得られた銀ナノワイヤー部分及び担持体部分の定量分析を行った。定量分析には、透過型電子顕微鏡に取り付けられたエネルギー分散型X線分光器を用いた。定量分析の結果、銀ナノワイヤー中のAg含有量は99.35モル%であり、担持体中のAg含有量は6.69モル%であった。

#### 【0058】実施例3

走査型電子顕微鏡を用いて、製造例1で得られた銀型の試料（Ag含有量： $3.20\text{ mmol/g}$ ）に、下記の条件で電子線を照射し、銀ナノワイヤーを得た（図2）。得られた銀ナノワイヤーの直径は約 $10\text{ nm}$ 、長さは約 $1\mu\text{m}$ であった。

加速電圧： $5\text{ kV}$

真空度： $1\times 10^{-5}\text{ Pa}$

照射時間：約 $30\text{ 秒}$

#### 実施例4

走査型電子顕微鏡を用いて、製造例で得られた銀型の化合物（Ag含有量： $3.20\text{ mmol/g}$ ）に、下記の条件で電子線を照射し、銀ナノワイヤー及び銀ナノパーティクルを得た（図3及び図4）。得られた銀ナノワイヤーの直径は約 $40\text{ nm}$ 、長さは約 $50\mu\text{m}$ であった。また、得られた銀ナノパーティクルの粒径は $5\sim 80\text{ nm}$ であった。

加速電圧： $30\text{ kV}$

真空度： $1\times 10^{-5}\text{ Pa}$

照射時間：約 $30\text{ 秒}$

#### 【図面の簡単な説明】

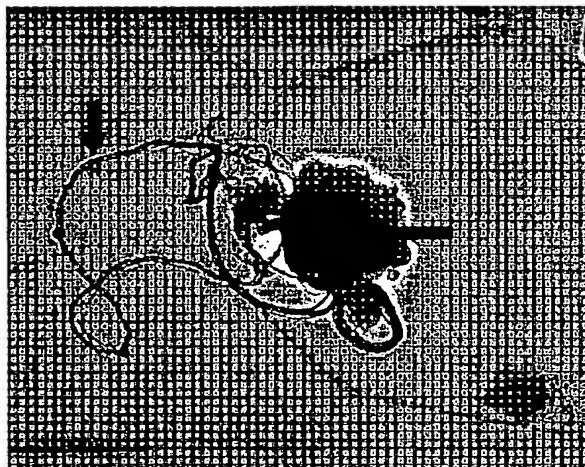
【図1】実施例1で得られた銀ナノワイヤー及び担持体を示す電子顕微鏡写真である。

【図2】実施例3で得られた銀ナノワイヤー及び担持体を示す電子顕微鏡写真である。

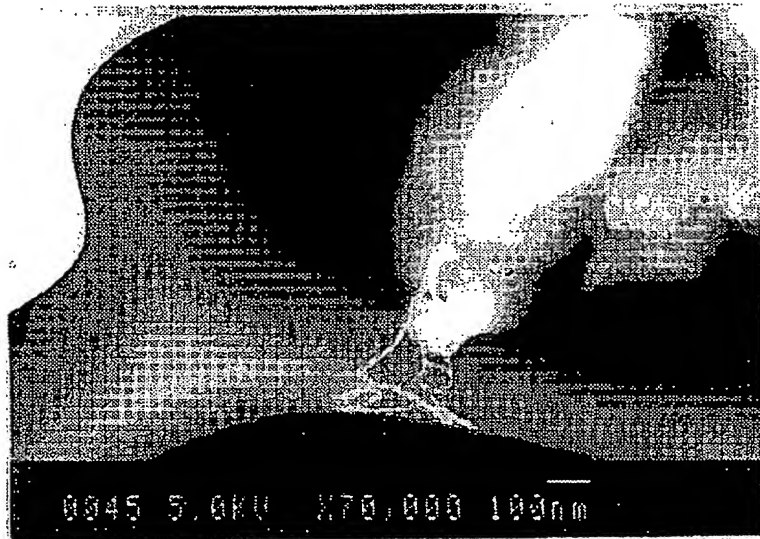
【図3】実施例4で得られた銀ナノワイヤー及び担持体を示す電子顕微鏡写真である。

【図4】実施例4で得られた銀ナノパーティクル及び担持体を示す電子顕微鏡写真である。

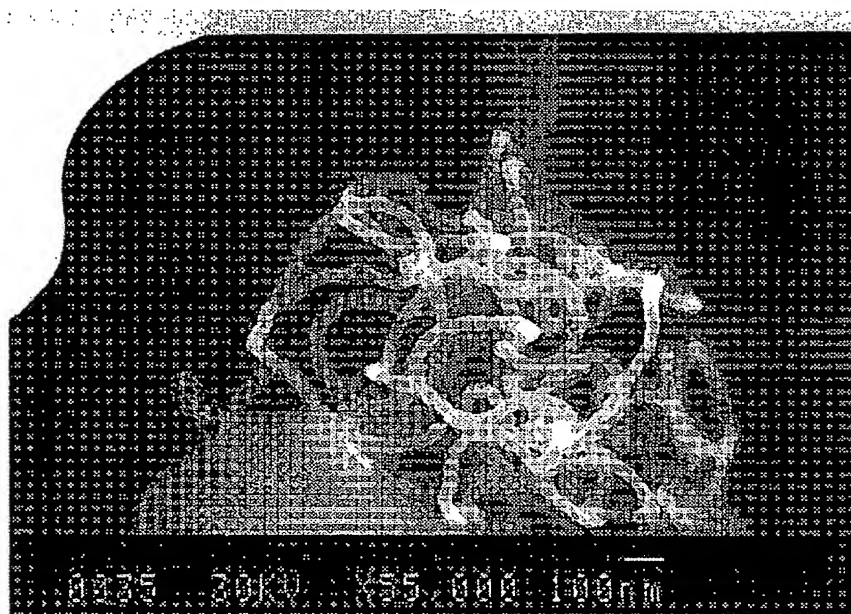
【図1】



【図2】

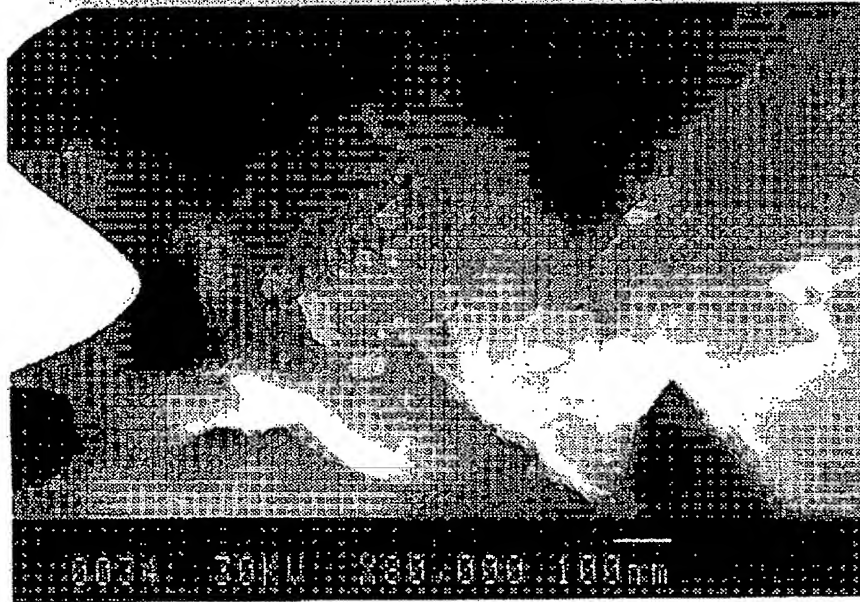


【図3】





【図4】



7.

## フロントページの続き

(72)発明者 猪飼 修  
香川県高松市林町2217番14号 工業技術院  
四国工業技術研究所内

(72)発明者 大井 健太  
香川県高松市林町2217番14号 工業技術院  
四国工業技術研究所内

(72)発明者 大久保 彰  
徳島県鳴門市瀬戸町明神字丸山85-1 富  
田製薬株式会社総合研究所内

(72)発明者 橋本 望  
徳島県鳴門市瀬戸町明神字丸山85-1 富  
田製薬株式会社総合研究所内